

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-017122

(43)Date of publication of application : 26.01.1993

---

(51)Int.Cl.

C01B 33/12  
C01B 33/158  
C03B 8/02

---

(21)Application number : 03-198474

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.1991

(72)Inventor : WATABE HIROYUKI  
TAKITA MASATOSHI

---

## (54) PRODUCTION OF SYNTHETIC SILICA POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a process for producing synthetic silica powder having high bulk density and useful for the production of synthetic quartz glass free from void defect.

CONSTITUTION: The objective synthetic silica powder can be produced by hydrolyzing methyl silicate with ammonia water, subjecting the hydrolyzate to polycondensation to obtain colloidal silica, sieving the product to collect particles of  $\leq 500\mu\text{m}$  diameter, heat-treating in an oxidizing atmosphere at 1000-1100°C and densifying by introducing helium gas into the reaction system while keeping the above heat-treatment temperature.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-17122

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/12	Z	6971-4G		
33/158		6971-4G		
C 0 3 B 8/02		6971-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-198474

(22)出願日 平成3年(1991)7月12日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 渡部 弘行

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(72)発明者 滝田 政俊

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 合成シリカ粉の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 本発明はカサ比重が高く、泡不良のない合成石英ガラスを製造するための合成シリカ粉の製造方法の提供を目的とするものである。

【構成】 本発明による合成シリカ粉の製造方法はメチルシリケートをアンモニア水で加水分解、重縮合してコロイダルシリカとしたのち、500 μm 以下に篩別し、酸化雰囲気下に1,000 ~1,100 °Cで加熱処理し、ついで同温度領域においてヘリウムガスを導入して緻密化することを特徴とするものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】メチルシリケートをアンモニア水で加水分解、重縮合してコロイダルシリカとしたのち、500  $\mu\text{m}$  以下に篩別し、酸化雰囲気下に1,000 ~1,100  $^{\circ}\text{C}$ で加熱処理し、ついで同温度領域においてヘリウムガスを導入して緻密化することを特徴とする合成シリカ粉の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は合成シリカ粉の製造方法、特にカサ比重が高く、泡不良のない合成石英ガラスを製造するための合成シリカ原料粉の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】合成石英ガラスが合成シリカ粉の熔融ガラス化により得られることはよく知られているところがあるが、この合成石英ガラスの製造方法についてはベルヌイ法、スート法、ゾルーゲル法、クリストパライトー真空熔融法などが知られている。

【0003】このベルヌイ法は四塩化けい素を酸水素加水分解溶解するものであるが、これにはOH基含有量が1,000ppm程度となるために高温粘度が低いという不利があり、スート法は四塩化けい素を比較的低温の酸水素火炎中で加水分解して多孔質ガラス母材を作り、ヘリウムガス雰囲気下、ヘリウム塩素ガス雰囲気下あるいは真空雰囲気下で加熱溶解し透明ガラス化するものであるが、これもOH基量あるいはCl含有量が300 ppm程度となるので高温粘度が低く、高温で変形するという問題点がある。

【0004】また、このゾルーゲル法はシリケートを加水分解してシリカゾルを作り、これをゲル化して得たゲル化乾燥体を1,200  $^{\circ}\text{C}$ 程度で加熱溶解して透明ガラス化するものであるが、これにはOH基が残り易く、高温粘性の高いものが得られ難く、製造に長時間を要し、さらには製造中にクラックの発生が起きる可能性があるために薄板しかできないという不利があり、このクリストパライトー真空熔融法はフュームドシリカをアルカリ水溶液でゾル化し、凍結乾燥後に焼成してクリストパライト化し、1,700  $^{\circ}\text{C}$ 以上で真空熔融するものであるが、これには得られる石英ガラスが純度のわるいものであり、これが微細な泡をもつものになるという欠点がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そのため、本発明者らはこのゾルーゲル法で高温粘性の高い合成石英ガラスを製造する方法について検討を行ない、これについてはシリケートとして特にメチルシリケートを使用し、これをアンモニア水で加水分解、重縮合し、得られたシリカを加熱して未反応の有機物を酸化除去したのち1,500  $^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱して真空中で焼結させ、ついで1,700  $^{\circ}\text{C}$ 以上で加熱溶解すれば高温粘性の高い合成石英ガラスを容易

に、かつ安価に得ることができることを見出した（特開平2-1870723号公報参照）が、これにはここに使用される合成シリカ粉がカサ密度の低いもので、無孔性が不充分であると得られる合成石英ガラスが純度が悪く、かつ微泡を含むものになるという不利のあることが判った。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利を解決した合成石英ガラス製造用の合成シリカ粉の製造方法に関するものであり、これはメチルシリケートをアンモニア水で加水分解重縮合してコロイダルシリカとしたのち、500  $\mu\text{m}$  以下に篩別し、酸化性雰囲気下に1,000 ~1,100  $^{\circ}\text{C}$ で加熱処理し、ついで同温度領域においてヘリウムガスを導入して緻密化することを特徴とするものである。

【0007】すなわち、本発明者らはカサ比重が高く、緻密化された合成シリカ粉の製造方法について種々検討した結果、メチルシリケートをアンモニア水で加水分解し、重縮合させてコロイダルシリカを500  $\mu\text{m}$  以下に湿式で篩別し、脱水、洗浄後酸化性雰囲気下に1,000 ~1,100  $^{\circ}\text{C}$ で加熱処理したのち、同温度領域にヘリウムガスを導入すると、このシリカ粉がカサ比重が高く、緻密化されたものになるということを見出し、このようにして得たシリカ粉を加熱溶解して合成石英ガラスとすれば純度が高く、泡や異物のない合成石英ガラスを容易に得ることができることを確認して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

## 【0008】

【作用】本発明は超高純度で完全無泡の合成石英ガラスを製造するための合成シリカ粉の製造方法に関するものであり、これはメチルシリケートとアンモニア水との加水分解、重縮合で得られたコロイダルシリカを500  $\mu\text{m}$  以下に湿式で篩別し、脱水、洗浄後酸化性雰囲気中で焼成し、脱水、脱ガスしたのち、1,000 ~1,100  $^{\circ}\text{C}$ でヘリウムガスを導入して緻密化してなることを要旨とするものである。

【0009】本発明による合成シリカ粉の製造はゾルーゲル法で行なわれるが、ここに使用されるシリケートはメチルシリケートとされるし、このメチルシリケートの加水分解はアンモニアの存在で行なわれる。このメチルシリケートをアンモニア水で加水分解し、重縮合させると、この加水分解で生成されるシリカは粒度が500~1,000nmであるシリカの一次粒子となり、この一次粒子は球状で内部には殆んどOH基が含まれず、OH基は表面のみに存在するようになるし、この粒子は開孔気孔径が大きく、温度をかけても閉孔化せず、表面のOH基および内部のCは加熱によって容易に除去することができ、さらにはこの三次元重縮合が規則正しく行なわれて構造が密なコロイダルシリカとなる。

【0010】このようにして作られたコロイダルシリカは反応フラスコの壁や攪拌羽根に付着し、それが剥離し

て固いゲル状シリカとなるが、このゲル状シリカは閉孔化が速く、したがって完全に脱水や脱ガスをすることが難しいので、これは篩別により除く必要があるが、そのために本発明では湿式篩別によりこれは500  $\mu\text{m}$  以下のものとされる。

【0011】このように篩別されたシリカは酸化性雰囲気での加熱によりここに含有される有機物が除去される（脱炭される）のであるが、このものはその処理に先立って常法によって固液分離することがよくこれは例えば遠心脱水機によって行なえばよい。この遠心脱水ではアンモニアが残存していると、つぎの酸化加熱によってCを充分除去できなくなるので、超純水によってアンモニアやメタノールをよく除去することが必要である。このような固液分離で得られたコロイダルシリカはついで酸化性雰囲気での加熱により脱炭するのであるが、この加熱処理はそれが1,000  $^{\circ}\text{C}$  未満では脱炭が不充分となるし、1,100  $^{\circ}\text{C}$  より高い温度とすると、凝集粒子の粒子同志の空隙が閉じられて泡となる可能性があるので、これは1,00~1,100  $^{\circ}\text{C}$  で行なう必要があるが、これによれば脱炭と共に脱水も行なわれる。

【0012】本発明はこのようにして脱炭されたシリカ粉をこの処理温度において不活性ガスと接触させるのであるが、この不活性ガスはヘリウムガスとすればよく、これによればシリカ粉の凝集粒子が緻密化されて、ガラスとほぼ同じ密度のものとなり、合成石英ガラス製造時における充填密度を向上させること、また仕込み量を従来より多くすることができるので、品質のすぐれた合成石英ガラスを生産性よく製造することができるし、得られる合成石英ガラスを泡、異物のないものとすることができるという有利性が与えられる。この理由はヘリウムガスを導入すると熱拡散が均一に行なわれ、凝集粒子1ヶ1ヶの緻密化が凝集粒子同志の焼結より優先して起るためであるが、このような効果はヘリウム以外のガスでは期待できない。

#### 【0013】

【実施例】つぎに本発明の実施例および比較例をあげる。

#### 実施例、比較例

5リットルの連続フラスコにメチルシリケート26.5/時と20.5%のアンモニア水・E Lグレード〔大盛化工

（株）製造商品名〕26.5リットル/時とを25.8リットル/時の滴下速度で同時滴下したところ、10kg/時で凝集コロイダルシリカが得られたのでこれを500  $\mu\text{m}$  の網で篩別した。ついで、このものを一旦放置してからポリプロピレン製1,000#のろ布を設けた遠心脱水機で固液分離をし、超純水で5回洗浄し、得られた凝集コロイダルシリカを石英ガラス炉芯管に詰め、酸素ガス雰囲気下で室温から1,000  $^{\circ}\text{C}$  まで10時間かけて昇温し、2時間保持して脱炭した。

10 【0014】つぎにこの温度を保持したままでこの雰囲気をヘリウムガス雰囲気中に切りかえて3時間保持したところ、緻密化したシリカ粉が得られたが、この粉体を150~200メッシュとすると共に、これを比較のためにこのヘリウムガス雰囲気下での閉孔化処理を行なわなかったものと比較したところ、タッピング法のカサ比重比較において本発明のものが0.98であるのに対し、比較例のものは0.80であり、このものを2日間放置後に真空加熱してその脱ガス量をしらべたところ、図1に示したように本発明のものがA曲線であるのに対し比較例のものはB曲線の通りであり、本発明品はかなり吸着しにくいものであることが確認された。

#### 【0015】

30 【発明の効果】本発明は合成シリカ粉の製造方法に関するものであり、これは前記したようにメチルシリケートをアンモニア水で加水分解、重縮合してコロイダルシリカとしたのち、500  $\mu\text{m}$  以下に篩別し、酸化性雰囲気にて1,000~1,100  $^{\circ}\text{C}$  で加熱処理し、ついで同温度領域においてヘリウムガスを導入して緻密化することを特徴とするものであるが、これによればゾルーゲル法で得られたシリカ粉がカサ比重が高く無孔化されたものとなるので、これは合成石英ガラス原料とするときに充填密度を向上させること、また仕込み量も多くすることができるので、品質もすぐれた合成石英ガラスを生産性よく製造することができるし、得られる合成石英ガラスを泡不良のないものとすることができるという有利性を与える。

#### 【図面の簡単な説明】

40 【図1】実施例および比較例で得られた合成シリカ粉の経過時間と脱ガス量との関係グラフを示したものである。

【図1】

